



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

Ru 착화합물 기반의 전기화학발광 소자
내에서 PMMA 함유량에 의존하는
이온들의 이동현상에 관한 연구



2019년 2월

부 경 대 학 교 과 학 기 술 융 합 전 문 대 학 원

LED 융 합 공 학 전 공

박 희 진

공 학 석 사 학 위 논 문

Ru 착화합물 기반의 전기화학발광 소자
내에서 PMMA 함유량에 의존하는
이온들의 이동현상에 관한 연구

지도교수 이 지 열

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2019년 2월

부 경 대 학 교 과 학 기 술 융 합 전 문 대 학 원

LED 융 합 공 학 전 공

박 희 진

박희진의 공학석사 학위 논문을 인준함.

2019년 02월 22일



주 심 공학박사 유 영 문 (인) 

위 원 공학박사 백 강 준 (인) 

위 원 공학박사 이 지 열 (인) 

목 차

목차	I
List of Figures	III
Abstract	IV
I. 서 론	1
II. 이 론	3
1. 전기 화학 발광(Electrochemiluminescence; ECL)	3
2. 전기 화학 발광 재료.....	3
3. ECL 메커니즘.....	4
4. ECL 효율	7
III. 실험 및 측정	8
1. 전기화학발광소자	8
가. Anode 제작.....	8
나. 기판 처리	8
다. PEDOT:PSS((Poly(3,4- ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate))...)	9
라. 전이금속 착화합물(iTMC) 기반의 발광체 및 이온성 액체(Ionic liquid)	10
.....	10
마. Cathode 제작	12
2. 소자 측정	15
IV. 결과 및 고찰	16
1. 소자의 광학적 특성	16
2. 소자의 전기적 특성	18

V. 결론22

참고문헌23



List of Figures

- Figure 1. Energy-level presentation of the transient response at $V < E_g/e$ and $V = E_g/e$, as well as the steady-state operation at $V > E_g/e$ (6)
- Figure 2. Comparison of EL and ECL (6)
- Figure 3. Molecular structure of hydrochloric acid and nitric acid..... (8)
- Figure 4. UV-O3 Cleaner in our Lab (9)
- Figure 5. Spin Coater in our Lab (10)
- Figure 6. Molecular structure of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) hexafluorophosphate ($\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$) using this study (11)
- Figure 7. Molecular structure of 1-Ethyl-3-methyl Imidazolium bis(Tri fluoro methyl sulfonyl) Imide (EMIM-TFSI)..... (11)
- Figure 8. (a)Schematic illustratuion of thermal evaporator, (b)Chamber in our lab (13)
- Figure 9. Structure of ECLD in this paper..... (13)
- Figure 10. Microscope picture of ECLD (14)
- Figure 11. Vacuum probe station in our lab and Kethley Source-Measure Unit..... (15)
- Figure 12. Plot of wave length vs. spectral irradiance. Inset shows the photographic image of light emission from $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ based ECL device at VFWD = 10 V..... (16)
- Figure 13. The CIE color coordinate diagram..... (17)
- Figure 14. Log plots of I-V characteristics of Ru complex based ECL device with (a) 0.14 wt ratios of PMMA solution (b) 1 wt ratios of PMMA solution and (c) 3 wt ratios of PMMA solution. Close symbols were obtained from the forward bias and open symbol were from the reverse bias..... (19)
- Figure 15. Schematic drawing of ion transports in the PMMA-contained emissive layers of the Ru complex based ECL devices..... (21)

PMMA contents dependent ion transports in Ruthenium complex based Electrochemiluminescence devices

Hee-jin Park

Dept. of LED Convergence Engineering, Specialized Graduate School Science and Technology Convergence

Pukyong National University

Abstract

In this paper, we have investigated the effects of poly(methyl methacrylate) (PMMA), which is intentionally added to improve the printability and processability of ruthenium complex-based light-emitting layers, on the migration of ions in the emissive layer of the electrochemiluminescent (ECL) device. For this purpose, we fabricated the ECL devices with three different (ratios of 10:0.14, 10:1, and 10:3) solutions comprised in a 9:1 ratio mixture of ruthenium complex and ionic liquid dissolved in acetonitrile at a concentration of 20 mg/ml and a solution of PMMA dissolved in dichloromethane at a concentration of 25 mg/ml and evaluated the electrical characteristics of the devices. As a result, the driving voltage of the ruthenium complex-based ECL devices gradually increased as the PMMA contents in the layer increased. However, the hysteresis, that is the difference in the current flows under the forward and the reverse bias, was getting disappeared as the amount of PMMA decreased.

I. 서론

옥외용 실시간 알림판 등의 공공정보 제공 용도로 사용되는 대면적 Signage 디스플레이는 그 사용 목적에 부합하기 위해 다른 형태의 디스플레이 응용보다도 대면적의 고성능 디스플레이를 저비용으로 생산할 수 있는 고효율의 제조 공정이 요구된다. 하지만, 현재 대면적 Signage 디스플레이의 패널에 주로 사용되는 액정 디스플레이 (LCD) 또는 플라즈마 디스플레이 패널 (PDP)는 제작 시 여전히 고비용을 요구하거나 구동시 고전력을 소비하는 경향이 있다. 따라서 이러한 기존의 고비용 또는 고전력소비 패널을 대체할 수 있는 새로운 디스플레이 소자 개발이 필요하다.

산화·환원을 통해 전기화학적 발광이 가능한 발광 물질과 이온들이 이동할 수 있는 전해질로 구성된 활성층이 전극 사이에 있는 매우 간단한 구조로 구성된 전기화학발광 소자(ElectrochemiLuminescence Device, ECLD)는 낮은 구동전압, 저비용 용액공정, 다른 유기발광재료들과 다른 공기 안정성 그리고 일함수와는 무관하게 전극을 사용할 수 있는 장점들을 가지고 있어 앞서 언급한 고품위의 고성능을 가지면서도 저비용 용액공정으로 생산 가능한 디스플레이의 표시소자로서 매우 유망(有望)하다.

본 논문에서는 이러한 전기화학발광 소자의 공정성이 확보되면서도 최적의 성능을 가질 수 있도록, 전기화학발광소자의 발광층 형성시 발광층의 인쇄성과 공정성을 향상시키기 위해 첨가하는 고분자 물질의 양이 이온들의 이동현상에 어떻게 영향을 미치는지 살펴보았다.

이를 위해 전기화학발광 소자의 발광체로 널리 사용되는 이온성 전이금속 착화합물, $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ (Tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II)hexafluorophosphate) (Figure 1(a))와 산화·환원반응을 돕기 위한 전해질로 사용된 이온성액체(Ionic liquid), EMIM-

TFSI (1-Ethyl-3-methyl Imidazolium bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide) (Figure 1(b))로 이루어진 발광층에 PMMA (Poly(methyl methacrylate)) 고분자 (Figure 1(c))의 비율을 다르게 첨가하면서 제작한 전기화학발광소자의 전기적, 광학적 특성을 측정하고 분석하였다.



II. 이 론

1. 전기 화학 발광(Electrochemiluminescence; ECL)

전기화학발광(Electrochemiluminescence; ECL)은 유기 발광 다이오드(Organic Light Emitting Diode, OLED)와 달리 정공주입을 원활하게 하기 위한 Buffer 층을 필요로 하지 않는 간단한 구조를 가지고 있다. 전기화학발광 셀은 이온의 산화·환원을 통해 발광을 하기 때문에 소자구동에 있어 낮은 전압을 인가하더라도 쉽게 전하가 주입이 되며, 일함수와 무관한 전극 사용이 가능하며 저비용의 용액공정이 가능하기 때문에 인쇄공정을 이용하여 소자를 제작할 수 있는 다양한 장점을 가지고 있다.

2. 전기 화학 발광 재료

발광재료의 경우 형광재료와 인광재료가 있는데, 형광은 발광재료의 여기 일중항(singlet)만을 이용하므로 발광 효율이 낮지만, 여기 일중항과 삼중항(triplet)을 모두 이용할 수 있는 인광의 경우에는 높은 효율을 기대할 수 있다. 이처럼 인광물질을 발광 도펀트(dopant)로 사용하면 고효율을 얻을 수가 있다. 인광 물질의 대표적인 물질인 루테튬(Ru)을 착제의 중심금속으로 하여 이온의 d 궤도와 배위자의 π 전자계를 포함한 복잡한 전이상태(Metal-Ligand Charge Transfer; MLCT)가 형성되고, 계간 전이가 원활해져 삼중항 활용이 가능하여 높은 양자효율의 인광을 낼 수 있다.

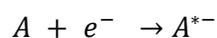
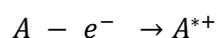
본 논문에서 실험한 루테튬 착화합물 이외의 전기화학발광 재료로는 대표적으로 공액 이중결합 고분자(Conjugated polymer, CP) Super Yellow 와 단분자 반도체(Small molecule)인 Anthracene, Rubrene 계열물질이 있다. ECLD 소자의 추가적인 이온의

주입에 사용되는 이온성 액체의 경우 EMIM-TFSI 가 대표적이며, 이러한 이온성 액체는 전기화학발광 재료의 용제 또는 첨가제로서 사용이 된다.

ECLD 소자는 활성이온의 산화·환원을 통해 저전압 영역(일반적으로 $V = 3\sim 5V$)에서 발광하는 것을 특징으로 하며 활성층(Active layer)의 에너지 밴드갭(Energy bandgap)에 따라 발광 색상이 결정된다. ECLD 에 사용되는 전기화학발광 재료의 에너지 밴드갭은 활성물질의 구조적 광범위한 화학 구조에 의존하기 때문에 적색영역의 파장에서부터 청색영역의 다양한 범위의 파장을 방출하는 것을 특징으로 한다.

3. ECL 메커니즘

ECL 의 구동 메커니즘은 OLED 의 발광 기구인 전계 발광(Electroluminescence, EL) 메커니즘이 아닌 활성층 내에서 이온의 이동과 전자와 정공에 의한 여기자의 공존을 바탕으로 하는 전기화학발광(Electrochemiluminescence, ECL) 메커니즘을 따른다. 전기화학발광이란 광전기화학적 반응의 하나로 산화·환원으로 형성된 라디칼 이온 간의 전자교환 반응과 그로 인해 생성되는 화학종(산화종과 환원종)의 결합으로 발생하는 화학발광 현상을 말한다. 즉, 양극에 전압을 인가하였을 때 생성되는 삼중항 라디칼이 산화·환원 반응을 통하여 화학종(산화종과 환원종)이 되고, 이 화학종들의 에너지 천이를 통하여 생성되는 여기된 상태의 화학종이 바닥상태로 이완(relaxation)되며 빛을 방출하는 방식이다. 이는 또 다른 ECL 발광을 위한 초기단계로 돌아가는 것을 의미하며 다음의 식은 ECL 발광 메커니즘의 기본 메커니즘을 나타낸다.



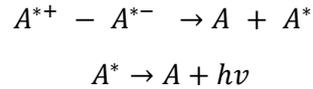


Figure 1 은 ECLD 에 전압을 서서히 높여 주었을 때 소자 내부에서의 이온과 전자와 정공의 반응에 대하여 묘사하는 그림이다. 에너지 밴드갭 보다 낮은 전압이 인가되었을 때 반응 할 수 있는 것은 이동이 가능한 이온의 작용이다. 이온의 이동으로 인하여 양전극의 끝 단에는 전기적 이중층(Electric Double Layer, EDL)이 형성된다. EDL 의 영향으로 인하여 전극 계면에서 발생되며, 이것은 활성층과 전극의 일함수 사이 에너지 준위의 강한 굴곡을 초래한다. 이는 활성물질과 전극 사이 전자와 정공의 터널링(Tunneling)효과를 쉽게 일어나게 만든다고 할 수 있다. 에너지 밴드갭과 동일한 전압을 인가해 주었을 때 전자와 정공은 최저준위 비점유 분자궤도(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)와 최고준위 점유 분자궤도(Highest occupied molecular orbital, HOMO)에 주입이 되며 주입된 전자와 정공은 활성층 내의 양이온과 음이온을 만나 산화중(=N-type doping)과 환원중(=P-type doping)으로 변형된다. 에너지 밴드갭보다 큰 전압을 인가해 주었을 때 연속적인 캐리어의 주입이 일어나며 산화중과 환원중의 영역이 성장하게 되고 산화중과 환원중이 만나게 되었을 때 비로소 활성자가 형성된다. 이때 형성된 활성자는 재결합되며 발광재료의 특성 에너지 밴드갭에 맞는 파장을 방사하면서 최고준위 점유분자궤도 상태로 돌아가게 된다.

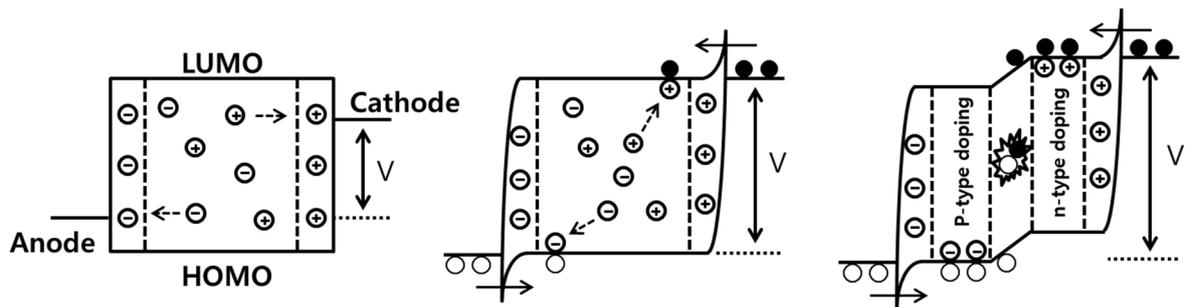


Figure 1. Energy-level presentation of the transient response at $V < E_g/e$ and $V = E_g/e$, as well as the steady-state operation at $V > E_g/e$

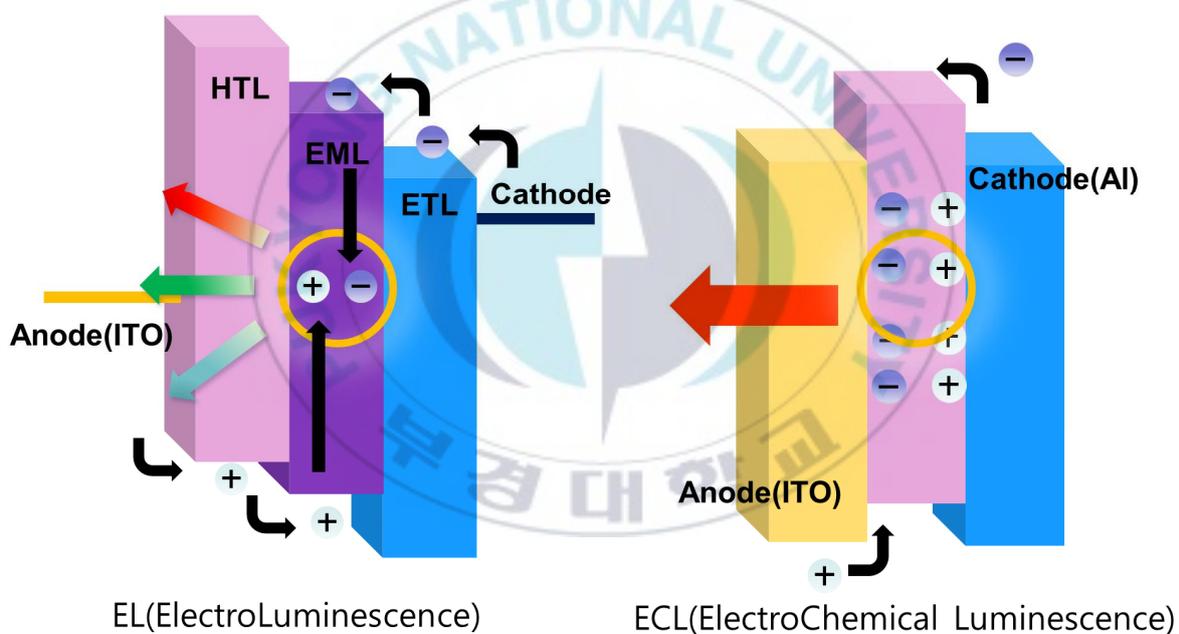


Figure 2. Comparison of EL and ECL

4. ECL 효율

ECL 의 효율은 기존의 OLED 의 효율을 나타내는 방식과 동일하게 외부양자효율, 내부양자효율로서 나타낼 수 있으며, 외부양자효율의 식으로는 다음과 같다.

$$\eta_{ext} = \eta_{Rec} \times \eta_{Spin} \times \eta_{PL} \times \eta_{Out} \times \eta_{Loss}$$

η_{ext} = 외부양자효율, η_{Rec} = 전자와 정공의 재결합 효율, η_{Spin} = 스핀오비탈 Coupling 효율, η_{PL} = 광발광 효율, η_{Out} = 소자 구조에서의 Out coupling 효율, η_{Loss} = 손실효율(exciton quenching)

이론적으로 ECL 의 전자와 정공의 재결합 효율의 값은 1 로서 완전하며, 스핀(Spin orbital)에 의한 효율의 경우 전기화학발광재료(CP 또는 iTMC)에 따라 결정이 된다. 전자와 정공이 재결합 할 때, 생성 된 여기자는 단일항 상태에서에서만 발광을 하여 25%의 효율을 가지는 단점을 가지고 있으나, iTMC 기반의 ECL 의 경우 삼중항에서 단일항으로 에너지 변환이 가능하기 때문에 스핀에 의한 효율은 1 을 가질 수 있다. 결과적으로 ECL 외부양자효율은 발광체의 광발광 효율과 소자에서 빛이 나오는 Out coupling 효율, Exciton quenching 에 의한 손실효율이 제어된다고 할 수 있다.

III. 실험 및 측정

1. 전기화학발광소자(ElectrochemiLuminescence Device, ECLD) 제작

가. Anode 제작

본 논문에서는 전기화학발광 소자(ElectrochemiLuminescence Device, ECLD)의 Anode 를 ITO(Indium Tin Oxide) 기판으로 사용하였는데, Glass(15mm × 15mm)위에 Pattern 되지 않은 ITO(Indium Tin Oxide) 기판을 Polyimide film 을 이용하여 Patterning 하고, 왕수(NH_4OH (1) : HCl (1))의 부식성 증기로 측정 장비의 Pattern 에 맞춰 제작하였다.

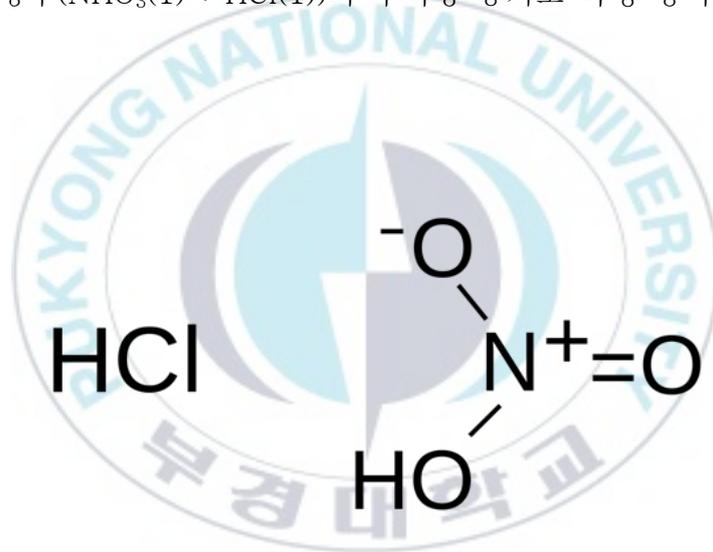


Figure 3. Molecular structure of hydrochloric acid and nitric acid

나. 기판 처리

Patterend ITO 기판을 세척하기 위해 아세톤(Acetone), IPA(Isopropanol), 에탄올(Ethanol) 그리고 DI Water 의 순으로 담그고 매 단계마다 10 분간 초음파

세척기를 이용하여 습식 세척을 한 후, UV-O₃ Cleaner 에 넣어 자외선과 오존에 1 시간 동안 노출 시켜 세척 후 남은 잔류물을 제거하였다.



Figure 4. UV-O₃ Cleaner in our Lab

다. PEDOT:PSS((Poly(3,4- ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate))

이론적으로 전기화학발광소자의 경우 일함수와 무관한 전극을 사용할 수 있고, Buffer 층을 필요로 하지 않는 간단한 구조를 가질 수 있지만 본 논문에서는 Anode 와 활성층 사이에 PEDOT:PSS 층을 형성하여 소자의 정공 주입을 높였다. 세척된 ITO 유리기판 위에 500 rpm, 1 초, 1500rpm 5 초, 그리고 4000 rpm 45 초의 3 단계로 이루어진 조건으로 Spin coating 하여 전하 주입층인 PEDOT:PSS((Poly(3,4- ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate))박막을 형성시켰다.

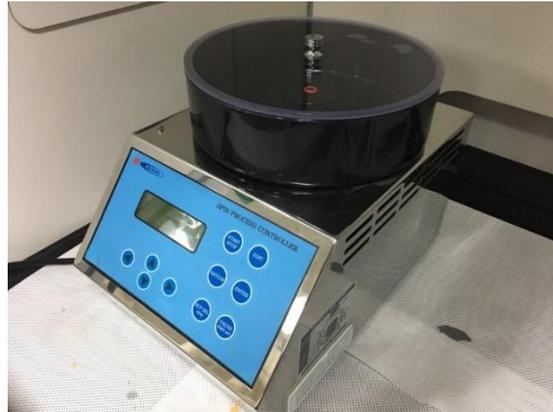


Figure 5. Spin Coater in our Lab

형성된 박막에서 PEDOT:PSS 의 용매인 H₂O 를 제거하기 위해 PEDOT:PSS 가 코팅된 ITO 유리기판을 100℃에서 5 분간 그리고 PEDOT:PSS 의 결정성을 향상시키기 위해 180℃에서 1 시간 동안 Hot plate 위에 올려놓았다.

라. 전이금속 착화합물(iTMC) 기반의 발광체 및 이온성 액체(Ionic liquid)

본 논문에서는 전기화학발광 소자의 제작을 위해 전기화학발광 소자의 발광체로서 널리 사용되는 이온성 전이금속 착화합물인 Ru(bpy)₃(PF₆)₂ (Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) hexafluorophosphate)을 발광체로서 사용하였다. Ru(bpy)₃(PF₆)₂ 는 주황색 빛의 파장을 방출하며 발광체 자체가 이온성을 띠고 있기 때문에 단일소재를 사용하여도 ECL 소자를 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다. Figure 6 은 Ru(bpy)₃(PF₆)₂ 의 분자 구조를 나타내었다.

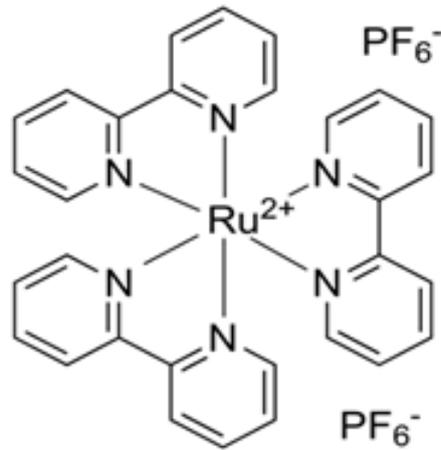


Figure 6. Molecular structure of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) hexafluorophosphate ($\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$) using this study

발광체인 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 을 Solution 화 시키기 위해 이온성 액체인 EMIM-TFSI (1-Ethyl-3-methyl Imidazolium bis(Tri fluoro methyl sulfonyl) Imide)를 사용하였다. EMIM-TFSI 는 발광체의 solvent 역할 뿐만 아니라 활성층에 이온의 원활한 공급을 위해 사용되었으며, EMIM-TFSI 의 분자구조는 Figure 7 에 나타내었다.

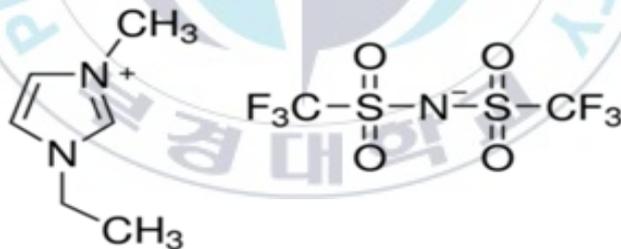


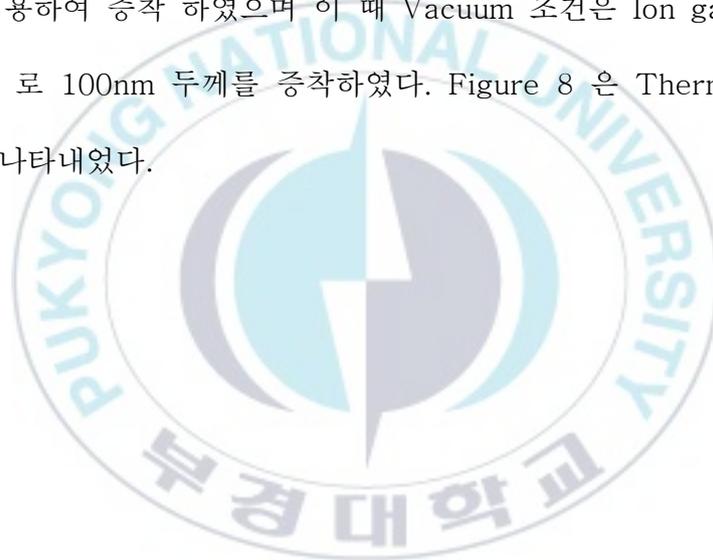
Figure 7. Molecular structure of 1-Ethyl-3-methyl Imidazolium bis(Tri fluoro methyl sulfonyl) Imide (EMIM-TFSI)

전기화학적 발광물질인 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 와 이온성 액체 EMIM-TFSI 가 9:1 의 중량비로 섞인 혼합물을 Acetonitrile 에 20mg/ml 의 농도로 녹여서 만든 용액과 PMMA 가 Dichloromethane 에 25mg/ml 의 농도로 용해된 용액을 섞어서 세 가지 혼합

비율 (9:1:0.14, 9:1:1, 그리고 9:1:3 의 중량비)의 용액을 준비하였다. 혼합된 용액을 PEDOT:PSS 층이 형성된 기판위에 1200 rpm, 45 초로 Spin coating 하여 활성층을 형성하였다. 활성층이 형성된 박막에서 용매인 Acetonitrile 과, Dichloromethane 을 제거하기 위해 소자를 80°C, 1 시간 조건으로 Hot plate 위에서 Annealing 하였다.

마. Cathode 제작

제작된 활성층 위에 전자 주입을 위한 Cathode 를 Al 으로 형성하였다. Thermal evaporator 를 이용하여 증착 하였으며 이 때 Vacuum 조건은 Ion gauge : 1.5×10^{-5} Pa, 증착속도는 3Å/s 로 100nm 두께를 증착하였다. Figure 8 은 Thermal evaporator 의 간단한 도식도를 나타내었다.



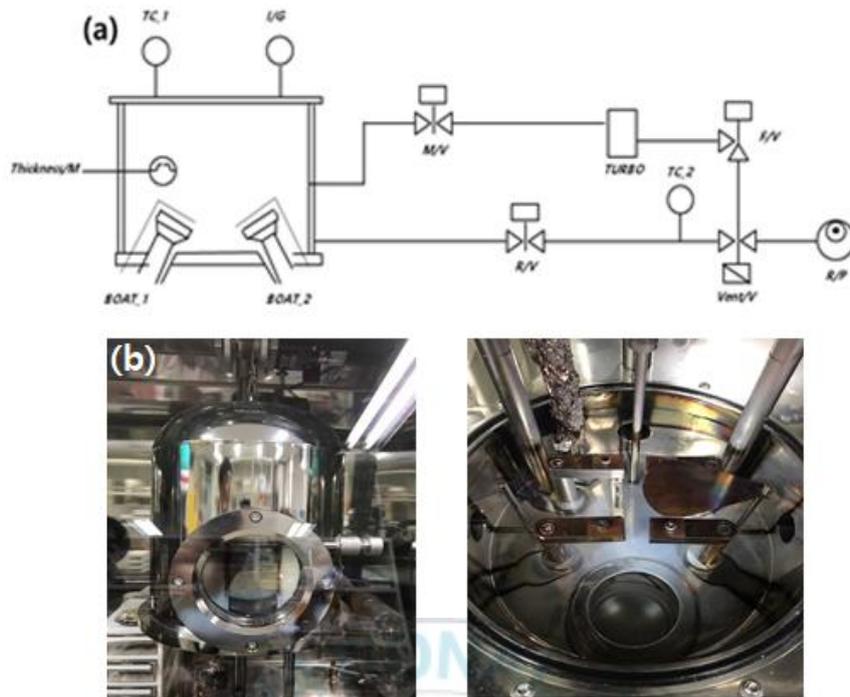


Figure 8. (a)Schematic illustratuion of thermal evaporator, (b)Chamber in our lab

Figure 9 는 소자의 전체적인 구조, 그리고 Figure 10 은 완성된 소자의 현미경 사진을 나타내었다.

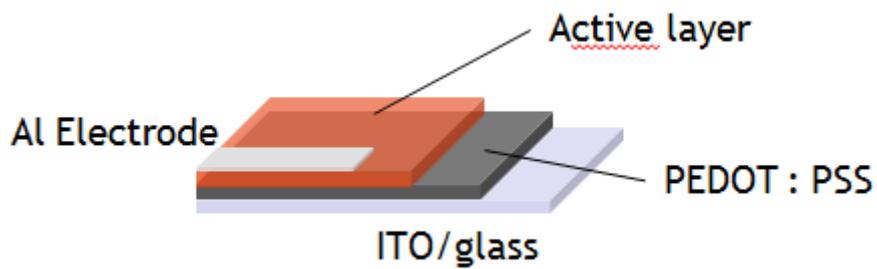


Figure 9. Structure of ECLD in this paper

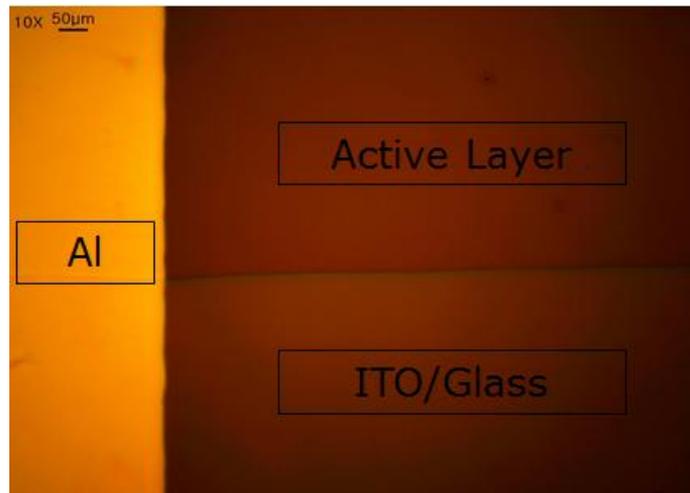


Figure 10. Microscope picture of ECLD



2. 소자 측정

제작된 전기화학발광 소자의 전기적 특성을 평가하기 위해 Keithley 236 Source-Measure Unit (SMU)에 연결된 Probe station을 이용하여 0 V에서 10 V까지 인가된 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다. 아울러, 제작된 소자에서 방출되는 빛의 색도좌표 및 세기와 같은 광학적 특성은 맥사이언스社의 M6100 IVL system을 이용하여 측정하고 분석하였다.



Figure 11. Vacuum probe station in our lab and Kethley Source-Measure Unit

IV. 결과 및 고찰

1. 소자의 광학적 특성

Figure 12 는 양극인 ITO 투명전극과 음극인 알루미늄 전극에 순방향으로 인가된 전압을 0 V 에서 10 V 까지 2 V 의 크기로 점차 증가시킬 때, ruthenium (Ru) 착화합물 기반 전기화학발광 소자에서 방출되는 빛의 강도를 측정한 그래프와 순방향으로 10 V 의 전압을 인가하였을 때 발광층에서 빛이 나오는 모습을 촬영한 사진을 보여주고 있다. 그래프에서 보인 바와 같이, 전압이 점차 증가함에 따라 방출되는 빛의 세기와 휘도가 비선형적으로 증가하고 있다. 또한, 약 623 nm 의 파장에서 발광 Spectrum peak 이 형성되었으며, 이러한 파장은 일반적으로 알려진 Ru 착화합물, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 과 그것의 유도체에서 나오는 발광 spectrum peak 의 파장과 일치한다.

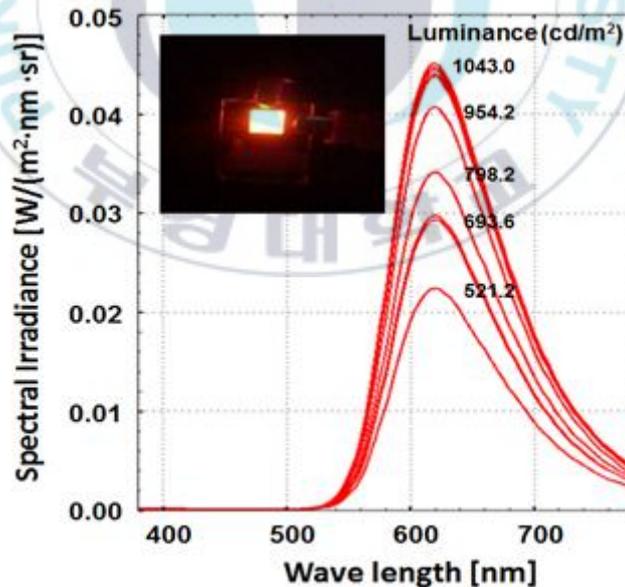


Figure 12. Plot of wave length vs. spectral irradiance. Inset shows the photographic image of light emission from $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ based ECL device at $V_{\text{FWD}} = 10$ V.

한편, Figure 13 은 순방향의 10 V 전압 인가시 전기화학발광소자에서 나오는 빛의 색 좌표가 표시된 CIE 색좌표도를 보여주고 있다. CIE 색 좌표상으로는 Ru 착화합물 기반의 전기화학발광소자는 주홍색빛 ($x = 0.625$, $y = 0.373$)을 방출하는 것을 확인할 수 있었다.

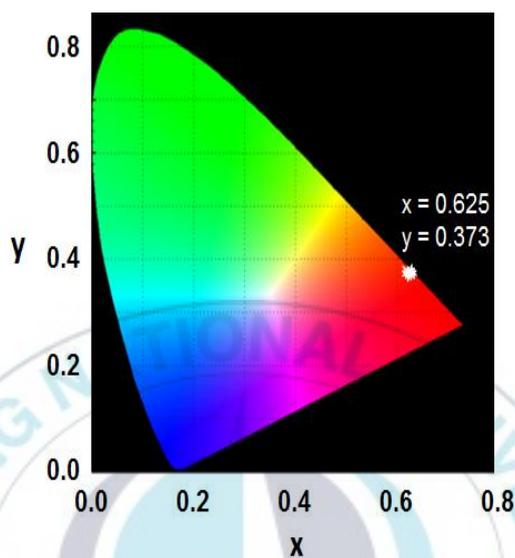


Figure 13. The CIE color coordinate diagram

2. 소자의 전기적 특성

Figure 14 는 앞서 실험과정에서 언급한 바와 같이 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 와 EMIM-TFSI 를 9:1 의 중량비로 섞인 혼합물 용액과 PMMA 용액을 각각 10:0.14, 10:1 그리고 10:3 의 중량비로 섞어 만든 용액으로부터 전기화학발광소자의 발광층을 만들어 발광층 내의 PMMA 함유량을 달리 하였을 때, PMMA 의 함유량에 따른 Ru 착화합물 기반 전기화학발광 소자의 I-V 특성을 나타낸 그래프이다. 그림에서 확인할 수 있듯이, 발광층 내 PMMA 의 함유량이 증가함에 따라 전류가 급속히 증가하기 시작하는 구동 전압이 순방향에서 약 2 V 에서 약 3 V 까지 점차 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 발광층 내 PMMA 의 함유량이 증가함에 따라 전류가 온전히 흐르기 위해 더 높은 전기장을 필요로 함을 유추할 수 있다. 또한, 발광층 내에 PMMA 의 함유량이 감소할수록 순방향에서의 전류와 역방향에서의 전류 차로 나타나는 이력곡선 (Hysteresis)은 점차 줄어드는 것을 확인 할 수 있었다.

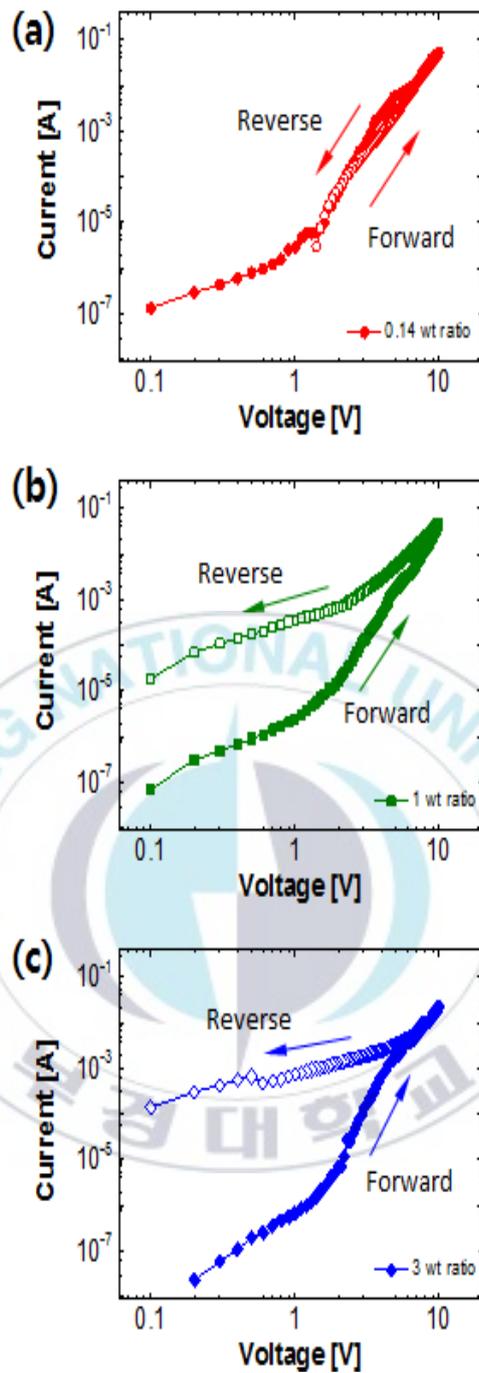
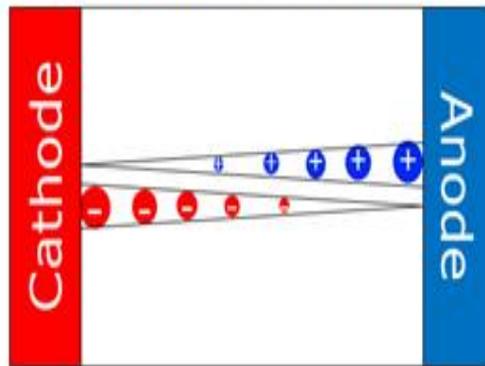


Figure 14. Log plots of I-V characteristics of Ru complex based ECL device with (a) 0.14 wt ratios of PMMA solution (b) 1 wt ratios of PMMA solution and (c) 3 wt ratios of PMMA solution. Close symbols were obtained from the forward bias and open symbol were from the reverse bias.

이러한 전기적 특성은 Figure 15 에서 간략하게 도식한 바와 같이 설명할 수 있다. 즉, 처음 순방향으로 전압을 인가하여 전극과 활성층 (발광층) 사이를 전극으로부터 주입된 양이온과 음이온들이 각각 반대의 전극으로 이동할 때, 발광층 내에서 이온들이 이동 경로를 새로이 생성하면서 이동해야하므로 상대적으로 높은 에너지를 필요로 하고 따라서 흐르는 전류의 양이 낮은 반면 역방향의 경우 이미 만들어진 이동 경로를 따라 이온 운반자들이 흐르기 때문에 이동하는데 상대적으로 낮은 에너지를 소모하므로 비교적 쉽게 움직일 수 있어 더 많은 전류를 흘릴 수 있다. 더구나, PMMA 고분자 사슬의 함유량이 증가하게 되면, 고분자 사슬은 절연체이기 때문에 이동하는데 장애물로 작용하게 되어 전류는 더욱 감소되는 것으로 유추된다. 이뿐 아니라, 역방향의 전압이 인가된 경우, PMMA 의 함유량이 높아질수록 전류의 양이 증가되는 것으로 볼 때, 처음에 이온화된 전하 운반자들이 만든 이온들의 이동로는 PMMA 사슬들의 엉킴으로 인해 고착화되는 것으로 판단된다.

Under initial forward bias condition



Under reverse bias condition

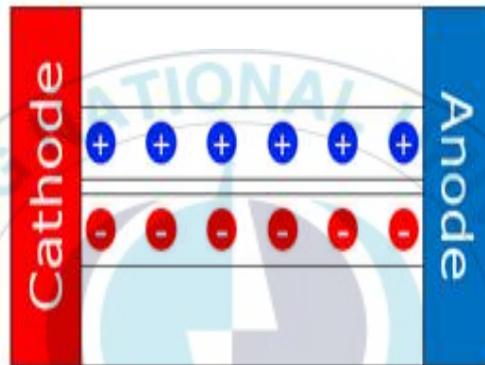


Figure 15. Schematic drawing of ion transports in the PMMA-contained emissive layers of the Ru complex based ECL devices..

V. 결 론

현재 OLED 기술은 디스플레이 패널에 적용할 만큼 충분한 기술적 발달을 했지만, 대면적의 디스플레이를 구현하기에는 어려움이 따른다. 하지만 기존의 발광 메커니즘이 아닌 전기화학발광 메커니즘을 따르는 ECLD 의 경우 일함수와 무관한 전극사용 및 단일층의 간단한 구조를 가진다는 장점을 가지고 있기 때문에, ECLD 발광소자를 이용한 새로운 디스플레이의 개발이 유망하게 될 것이라 기대된다.

본 연구에서는 Ru 착화합물 기반 전기화학발광 소자의 발광층의 인쇄성 및 공정성을 위해 첨가한 PMMA 의 함유량이 인가된 전압의 조건에서 이온들의 이동 현상에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. 실험 결과, 발광층 내의 PMMA 의 함유량이 증가할수록, 빛을 방출하는데 최소로 필요한 전기화학발광소자의 구동전압은 높아지고, PMMA 의 양이 줄어들면 순방향 전압하의 전류와 역방향 전압하의 전류 차에 따라 나타나는 이력곡선이 점차 사라지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 순방향으로 인가된 전압에서 만들어진 이온들의 이동로가 PMMA 에 의해 고착화되어 역방향으로 전압이 인가된 조건에서는 좀 더 용이하게 이온들이 흐를 수 있기 때문에 점차 더 높은 전류를 흐르게 하는 것으로 풀이된다.

참 고 문 헌

- [1] 확대되는 디지털 사이니지, 텔레스크린 시장, 기술 전망과 국내의 참여업체 사업전략, *IRS Global* (2013)
- [2] Sebastian B. Meier, Daniel Tordera, Antonio Pertegas, Cristina Roldan-Carmona Enrique Orti and Henk J. Bolink, *Elsevier Ltd* 1369-7021, 217-223 (2014)
- [3] Shi Tang, Ludvig Edman, *Springer International Publishing Switzerland*, 374:40, 375-395 (2016)
- [4] Seok Hwan Kong, Ji-Eun Park, Taemin Kim¹ and Ik-Soo Shin, *Polymer Science and Technology Vol. 26*, No. 6, 498 (2015)
- [5] R. D. Costa, E. Orti, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli, *Angew Chem IntEd Engl*, 51(33), 8178-8211 (2012)
- [6] Andreas Sandstrom and Ludvig Edman, *Energy Technol*, 3, 329-339 (2015)
- [7] Mattias Lindh, *Department of Physics, Umea University Licentiate Thesis*, 978-91-7601-390-8, (2016)
- [8] Jiang Liu, Jorge Oliva, Kwing Tong, Fangchao Zhao, Dustin Chen & Qibing Pei, *Scientific Reports*, 7:1524, 1-8 (2016)

- [9] Z. Shu, O. Pabst, E. Beckert, R. Eberhardt, A. Tünnermann, *Elsevier Ltd*, 2214-7853, 733-738 (2016)
- [10] E. Mattias Lindh , Andreas Sandstrom , and Ludvig Edman, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, No. 20, 4148-4153(2014)
- [11] Pei, Qibing, et al, *Science*, 269.5227, 1086-1088(1995)
- [12] 정효택, 윤기승, 손욱호, 고훈상도를 지원하는 디지털사이니지 기술 및 산업동향, *Electronics and Telecommunications Trends*. 29 (1), 72 (2014).
- [13] 정석균, 전정범, *Korean Industrial Chemistry News*, Vol.12, No.6, 39-46 (2009)
- [14] 남수용, “기능성재료공학”, pp. 165-166 (2014)
- [15] J. Slinker, D. Bernards, P. L. Houston, H. D. Abruña, S. Bernhard and G. G. Malliaras, *Chem. Comm.* 19, 2392 (2003).
- [16] 성열문, 전기화학발광소자의 기술현황 및 과제, *조명.전기설비학회지* 27 (4), 31 (2013).
- [17] S. B. Meier, D. Tordera, A. Pertegás, C. Roldán- Carmona, E. Ortí, H. J. Bolink, Light-emitting electrochemical cells: recent progress and future prospects, *Materials today* 17 (5), 217-223 (2014).
- [18] R. Pyatia and M. M. Richter, ECL—Electrochemical luminescence, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, 103, 12 (2007)

- [19] X. Zhou, D. Zhu, Y. Liao, W. Liu, H. Liu, Z. Ma, D. Xing, Synthesis, labeling and bioanalytical applications of a tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-based electrochemiluminescence probe, *Nature Protocols* 9, 1146 (2014).
- [20] J. R. MacCallum, and C. A. Vincent, *Polymer Electrolyte Reviews*, Elsevier Applied Science, Amsterdam, 1987.
- [21] S. Tang, L. Edman, On-demand photochemical stabilization of doping in light-emitting electrochemical cells, *Electrochim. Acta*, 56, 10473 (2011).
- [22] S. Tang, A. Sandström, J. Fang, L. Edman, A Solution-Processed Trilayer Electrochemical Device: Localizing the Light Emission for Optimized Performance, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (34), 14050 (2012).

